

⑤ Int. Cl. ³ = Int. Cl. ²

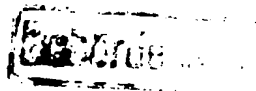
Int. Cl. ²:

01 D 53/34

B 01 D 53/02

① **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 44 754 A 1

①

Offenlegungsschrift 29 44 754

②

Aktenzeichen: P 29 44 754.9

③

Anmeldetag: 3. 11. 79

④

Offenlegungstag: 14. 5. 80

⑤

Unionspriorität:

⑥ ⑦ ⑧

3. 11. 78 V.St.v.Amerika 957557

⑨

Bezeichnung:

Verfahren zur Regenerierung von verbrauchten
Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Adsorbentien mit
Schwefelwasserstoff bei gemäßigten Temperaturen

⑩

Anmelder:

Exxon Research and Engineering Co., Florham Park, N.J. (V.St.A.)

⑪

Vertreter:

Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑫

Erfinder:

Longo, John M., New Providence; Cahn, Robert P., Millburn;
Steger, John J., Scotch Plains; N.J. (V.St.A.)

DE 29 44 754 A 1

NACHGEREICH

Bl. A-16

UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D 2000 HAMBURG 52

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

2944754

DR J D FRMR von UEXKÜLL
DR ULRICH GRAF STOLBERG
DIPL ING JURGEN SUCHANTKE
DIPL ING ARNOLF HUBER
DR ALLARD von KAMEKE
DR KARL-HEINZ SCHULMEYER

Exxon Research and
Engineering Company
Florham Park
New Jersey 07932
V.St.A.

(Prio.: 3. November 1978
US 957 557 - 16214)

Hamburg, 2. November 1979

Verfahren zur Regenerierung von verbrauchten Schwefeldi-
oxid- Schwefeltrioxid-Adsorbentien mit Schwefelwasserstoff
bei gemäßigten Temperaturen

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Entschwefeln eines Abgasstromes, bei dem Schwefeloxide durch Metalloxid-Adsorbentien aus der Gruppe, bestehend aus Ceroxid, Kupferoxiden, Eisenoxiden und Magnesiumoxid, bei einer Temperatur von 300 bis 700° C adsorbiert und anschließend die verbrauchten Metalloxid-Adsorbentien regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man das verbrauchte Metalloxid-Adsorbens durch Inberührungbringen mit einem H₂S enthaltenden, reduzierend-regenerierend

030020/0850

wirkenden Gas, das aus 0,5 bis 100,0 Vol.% H_2S und dem Rest aus einem nicht-regenerierenden Gas besteht, bei einer Temperatur von 300 bis $700^{\circ}C$ und mit einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit regeneriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das H_2S enthaltende reduzierend-regenerierend wirkende Gas eine Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 50 bis 50000 V/V/Stunde aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das reduzierend-regenerierend wirkende Gas eine H_2S -Konzentration im Bereich von 1 bis 70 Vol.% aufweist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-regenerierende Gaskomponente aus Helium, Neon, Argon, Kohlendioxid, Stickstoff und/oder Wasserdampf besteht.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxid Ceroxid eingesetzt wird und daß das regenerierte Ceroxid-Adsorbens in einem letzten Regenerierungsschritt Dampf, Luft oder einem Dampf/Luft-Gemisch bei einer Temperatur im Be-

030020/0850

reich von 300 bis 700° C ausgesetzt wird, wobei das CeS_2 zu CeO_2 umgewandelt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid-Adsorbens auf einem inerten Trägermaterial aufgebracht ist.

030020/0850

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschwefeln eines Abgasstromes, bei dem Schwefeloxide durch Metalloxid-Adsorbentien aus der Gruppe, bestehend aus Cer-oxid, Kupferoxiden, Eisenoxiden und Magnesiumoxid, durch Adsorption bei einer Temperatur von 300 bis 700° C aus dem Abgasstrom entfernt und anschließend die verbrauchten Metalloxid-Adsorbentien regeneriert werden. Dieses erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das verbrauchte Metalloxid-Adsorbens durch Inberührungbringen mit einem H₂S enthaltenden, reduzierend-regenerierend wirkenden Gas, das aus 0,5 bis 100,0 Vol.% H₂S und dem Rest aus einem nicht-regenerierenden Gas besteht, bei einer Temperatur von 300 bis 700° C und mit einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit regeneriert.

Die Metalloxid-Adsorbentien können mit oder ohne Trägermaterial eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird als Metalloxid CeO₂. Während der Adsorption der Schwefeloxide, insbesondere von SO₂ und SO₃, aus den Abgasströmen werden die Metalloxide in die entsprechenden Metallsulfate und/oder Metalloxysulfate umgewandelt (für den Einsatz von CeO₂ siehe US-PS 4 001 375). Die Regenerierung der verbrauchten Metalloxid-Adsorbentien erfolgt mittels

030020/0850

einer reduzierend-regenerierend wirkenden Gasatmosphäre, die im wesentlichen aus H_2S als reduzierend-regenerierender Komponente besteht, die in einer Menge von 0,5 bis 100 Vol.%, vorzugsweise von 1 bis 70 Vol.% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 5 bis 70 Vol.% vorliegt, wobei der Rest aus nicht-regenerierenden, inerten Gasen wie Helium, Neon, Argon, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserdampf u. dgl. oder deren Mischungen besteht. Die Regenerierung erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 700° C, vorzugsweise von 350 bis 700° C, ganz besonders bevorzugt von 450 bis 600° C, und der reduzierend-regenerierend wirkende Gasstrom durchströmt das Adsorbens mit einer geeigneten Strömungsgeschwindigkeit, beispielsweise von 50 bis 50000 V/V/Stunde, vorzugsweise von 100 bis 50000 V/V/Stunde, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 20000 V/V/Stunde. Dieses Regenerierungsverfahren kann als zyklisches oder als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Regenerierungsverfahren wird in Abgas-Entschwefelungsprozessen ausgenutzt, in denen das Abgas mit einem Adsorbens, das Metalloxide in einer der Oxydationsstufen +1, +2, +3 oder +4 enthält, in Berührung gebracht wird. Vorzugsweise ist das Metalloxid auf einem inerten Träger aufgebracht. Das Trägermaterial besteht vorzugsweise aus einem anorganischen feuerfesten Oxid,

030020/0850

wofür z. B. die verschiedenen Tonerden, Kieselerden u. dgl. in Frage kommen. Das Trägermaterial kann in verschiedenen Formen vorliegen, z. B. in Form von Kügelchen, Extrudaten, Raschig-Ringen sowie in sattelförmiger oder monolithischer Gestalt, z. B. mit wabenförmiger Struktur. Ganz besonders bevorzugt wird als Trägermaterial γ -Aluminiumoxid, insbesondere in Form von Raschig-Ringen.

Das Trägermaterial besitzt eine wirksame Oberfläche von 10 bis 300 m²/g, vorzugsweise von 100 bis 200 m²/g. Das Metalloxid wird mit dem Trägermaterial in einer Menge von 1 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Trägermaterial, kombiniert. Vorzugsweise enthält das Adsorbens 2 bis 20 Gew.% des Metalloxids. Als bevorzugtes Metalloxid wird CeO₂ eingesetzt.

In den folgenden Erläuterungen der Erfindung steht CeO₂ als spezifisches Beispiel für die übrigen einsetzbaren Metalloxid-Adsorbentien, so daß diese Erläuterungen sinngemäß auch für die anderen offenbarten Metalloxide gelten, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Das auf Trägermaterial aufgebrachte Ceroxid-Adsorbens kann nach bekannten Methoden hergestellt werden, nach denen man auch auf Träger aufgebrachte Katalysatoren

030020/0850

beispielsweise für Reforming- und Hydrocrackverfahren herstellt. So kann man z. B. einen Aluminiumoxidträger mit einer wäßrigen Lösung einer Cerverbindung, die eine Vorstufe für das Ceroxid darstellt, imprägnieren. Der imprägnierte Träger wird anschließend von der überschüssigen Lösung abgetrennt und bei einer Temperatur von etwa 20 bis 110° C getrocknet und bei einer Temperatur von etwa 300 bis 600° C kalzinieren. Während des Trocknungs- und/oder Kalzinierungsschrittes kann der auf das Trägermaterial aufgebrachte Katalysator mit Luft oder Sauerstoff in Berührung gebracht werden, um die imprägnierte Cerverbindung auf dem Träger in das Ceroxid umzuwandeln.

Bei einem alternativen Verfahren zur Herstellung von mit Ceroxid imprägniertem Trägermaterial gelingt es, das CeO_2 auf der äußeren Oberfläche eines porösen Trägers aufzubringen, indem man die Poren des Trägermaterials vorher mit einer inerten Flüssigkeit füllt, wie in US-PS 2 746 936 beschrieben.

Zweckmäßigerweise wird der Katalysator mit einer wäßrigen Lösung der Metalloxid-Vorstufe imprägniert. Es können auch organische Lösungsmittel verwendet werden, sofern die entsprechende Metalloxid-Vorstufe darin löslich ist. Vorstufen für das bevorzugte Adsorbens Ceroxid, die in wäßrigen Lösungen löslich sind, umfassen beispielsweise

030020/0850

Cer-IV-ammoniumnitrat, Cer-III-nitrat, basisches Cer-IV-nitrat, Cer-III-acetat usw. Für die anderen erwähnten Metalloxide können ähnliche Metallsalze eingesetzt werden.

Der ausgewaschene Abgasstrom besteht typisch vorzugsweise aus einem Abgas, das von 0,01 bis 2,0 Vol.% (100 bis 20000 ppm) Schwefeloxide enthält. Dieser Abgasstrom wird mit dem oben beschriebenen Adsorbens in Berührung gebracht. Zusätzlich enthält der Abgasstrom genügend Sauerstoff, um sämtliches SO_2 zu SO_3 umzuwandeln. Ferner kann das Abgas auch Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserdampf, NO_x u. dgl. enthalten. Keine dieser zusätzlichen Komponenten beeinträchtigt das Auswaschen des Gasstromes.

In der Praxis benötigt man wenigstens eine stöchiometrische Menge Sauerstoff im Abgas, damit die Absorption von SO_2 auf CeO_2 in Form des Sulfats oder Oxysulfats erfolgen kann. Zu Beginn des Kontaktschrittes wird die Temperatur im Bereich von 300 bis 700° C, ganz besonders bevorzugt von 450 bis 600° C gehalten. Der Druck ist nicht kritisch. Zweckmäßigerweise wird das Verfahren bei dem Druck durchgeführt, der sich bei der entsprechenden Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur von selbst einstellt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Abgases durch den ersten Teil der Kontaktzone, d. h. der Zone, in der

030020/0850

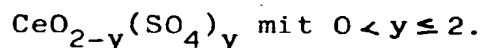
das Adsorbens enthalten ist, kann von 50 bis 50000 V/V/Stunde, vorzugsweise von 500 bis 50000 V/V/Stunde, ganz besonders bevorzugt von 500 bis 20000 V/V/Stunde variieren. Der Katalysator kann in der anfänglichen Kontaktzone in Form von Kügelchen, Extrudaten usw. vorliegen. Nach einer gewissen Zeit, die von den oben angegebenen Kontaktbedingungen abhängt, wird das Ceroxid im wesentlichen zu Cersulfat und/oder Ceroxysulfat umgewandelt.

Wenn die Umwandlung des Metalloxids, vorzugsweise des Ceroxids, zum entsprechenden Sulfat oder Oxysulfat einen Grad von 10 bis 100 %, vorzugsweise von 10 bis 70 % der Kapazität erreicht hat, wird das Adsorbens durch das Verfahren gemäß der Erfindung regeneriert, indem man ein H_2S als reduzierend-regenerierendes Mittel enthaltendes Gas einsetzt, wobei das H_2S in einer Konzentration von 0,5 bis 100 Vol.%, vorzugsweise von 1 bis 70 Vol.%, besonders bevorzugt von 5 bis 70 Vol.% vorliegt und der Rest des Gases aus einem nicht-regenerierenden inerten Gas besteht, z. B. aus Stickstoff, Helium, Argon, Neon, Wasserdampf, Kohlendioxid usw. Das Cersulfat und/oder Ceroxysulfat wird im wesentlichen zu Ceroxid umgewandelt, während der Schwefel als Schwefeldioxid aus dem Adsorbens entfernt wird.

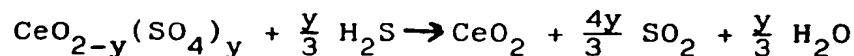
030020/0850

Wenn beispielsweise mit dem Cersystem gearbeitet wird, dann kann man für den Fall, daß die Reaktion des verbrauchten Cer-Adsorbens mit H_2S zu weit fortgeschritten ist und das regenerierte Ceroxid sich zu Sulfid umzuwandeln beginnt, eine Behandlung mit Luft und/oder Wasserdampf vorsehen, durch die die volle Kapazität des Adsorbens wiederhergestellt wird. Hierbei wird vorzugsweise Wasserdampf eingesetzt. Die Temperatur, bei der dieser letzte Schritt, sofern notwendig, durchgeführt wird, liegt im Bereich von 300 bis 700° C, vorzugsweise von 400 bis 700° C, ganz besonders bevorzugt von 450 bis 600° C. Bei diesem Verfahren wird das Sulfid in das Oxid zurückgeführt, wobei lediglich eine geringe Menge an Sulfat gebildet wird. Die Umsetzung des Cersulfids mit Sauerstoff, bei der man praktisch quantitativ das Oxid erhält, ist einzigartig für das Element Cer, da die Sulfide der Seltenen Erden sich im allgemeinen zu den Oxysulfaten umwandeln.

Ceroxysulfat hat die allgemeine Formel:

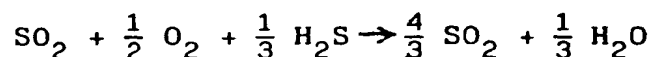


Die Summenformel für die Regenerierungsreaktion läßt sich wie folgt darstellen:



030020/0850

so daß das Gesamtverfahren darin besteht, SO_2 aus einem Abgas abzusondern und es in konzentrierter Form zurückzugewinnen, was man durch die folgende Reaktionsgleichung wiedergeben kann:



Auch sämtliches in dem Abgas enthaltene SO_3 wird entfernt.

Das auf diese Weise gebildete SO_2 kann mit einer zusätzlichen, über die zur Regenerierung des Adsorbens erforderliche Menge hinausgehende Menge an H_2S umgesetzt werden, wobei man elementaren Schwefel erhält entsprechend der Claus-Reaktion:



die in dem gleichen, das CeO_2 enthaltenden Reaktor oder in einem davon getrennten Reaktor durchgeführt werden kann. Da 1 Mol H_2S dreimal soviel Sulfat reduzieren kann als 1 Mol Wasserstoff, besitzt das erfindungsgemäße Regenerierungsverfahren einen erheblichen Vorteil gegenüber dem Stand der Technik.

Alternativ kann das erhaltene SO_2 auch einer getrennten Claus-Anlage zur Umwandlung in elementaren Schwefel zugeführt werden. In der Claus-Anlage wird das H_2S mit SO_2

030020/0850

gemischt, und zwar im Molverhältnis $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ von 2 : 1, bevor es dem katalytischen Konverter zugeführt wird.

Eine vorteilhafte Methode zur Regenerierung des verbrauchten Metalloxid-Adsorbens besteht darin, H_2S enthaltendes Gas im Überschuß über das verbrauchte Adsorbens zu leiten, d. h. die Menge an H_2S soll größer sein, als gerade zum Regenerieren des Adsorbens erforderlich ist, so daß ein $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ -Gemisch erzeugt wird, mit dem die Claus-Anlage direkt beschickt werden kann. Es findet auch tatsächlich in gewissem Umfang eine Umsetzung gemäß der oben angegebenen Claus-Reaktionsgleichung über dem Metalloxid-Adsorbens statt mit dem Ergebnis, daß man eine gewisse Menge an elementarem Schwefel in dem das Adsorbens enthaltenden Kessel findet.

Wie bereits oben erwähnt, kann das erfindungsgemäße Regenerierungsverfahren entweder als zyklischer oder als kontinuierlicher Prozeß durchgeführt werden. Wenn in zyklischer Weise gearbeitet wird, dann weist der Adsorptionsregenerator eine Vielzahl von Bettaggregaten auf, wobei eine Schwefeloxide enthaltende Gasmischung durch ein oder mehrere Festbetten des auf Träger aufgetragenen Ceroxids geleitet wird. Während diese Betten Schwefeloxide adsorbieren, dienen die anderen Betten des Aggregats der Regenerierung mit Hilfe eines Schwefelwasser-

030020/0850

stoff enthaltenden Gases, wie oben beschrieben. Die Rollen von Adsorber und Regenerator werden vertauscht, wenn beide ihre Aufgabe erfüllt haben. Zwischen diesen beiden Schritten kann die Einschaltung einer Reinigung mit einem Gasstrom wie z. B. Wasserdampf vorteilhaft sein, um sowohl die Einstellung von explosiven Bedingungen zu verhindern als auch die Umwandlung von Cersulfid, das sich in der Regenerierungsstufe gebildet haben kann, zu Ceroxiden zu bewirken.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator kontinuierlich entfernt und regeneriert. Dies kann beispielsweise mit einer Vorrichtung erfolgen, die in US-PS 3 989 798 beschrieben ist.

Wie bereits erwähnt, wird Ceroxid vorzugsweise auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht, wodurch das Ceroxid besonders wirtschaftlich im Gebrauch ist. Aber auch Ceroxid ohne Trägermaterial kann eingesetzt werden, vorausgesetzt, daß man es mit einer hinreichend großen wirksamen Oberfläche erhält. Vorzugsweise sollte das Ceroxid ohne Trägermaterial eine wirksame Oberfläche von wenigstens $10 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von 20 bis $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Ceroxid ohne Trägermaterial wird durch das gleiche H_2S -Verfahren regeneriert wie Ceroxid auf Trägermaterial.

030020/0850

Beispiele

Eine Probe von 5,5 g ($8,2 \text{ cm}^3$) Adsorbens mit 20 % CeO_2 auf extrudiertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial wird durch Quarzwolle in seiner Stellung in einem senkrechten Quarzrohr (Durchmesser: 2,54 cm) gehalten. Eine Gasmischung aus 3700 ppm SO_2 , 5 % Sauerstoff und dem Rest aus Argon wird aufwärts durch die erhitzte Probe mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4000 bis 5000 V/V/Stunde geleitet, während das SO_2 adsorbiert wird. Der SO_2 -Gehalt des austretenden Gases wird mit Hilfe einer elektrochemischen Methode analysiert, die einen Faristor enthält, der so geeicht ist, daß 5000 ppm SO_2 100 % entsprechen. Während der Regenerierung läßt man ein Regenerierungsgas mit 1 % H_2S in Helium durch das Bett mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1000 V/V/Stunde strömen und das austretende Gas durch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen sprudeln. Ein weißer Niederschlag (PbSO_3) zeigt SO_2 an, während ein schwarzer Niederschlag (PbS) die Anwesenheit von H_2S im Gasstrom anzeigt und das Ende der Regenerierung signalisiert.

Es wurden eine Reihe von SO_2 -Wäschen, H_2S -Regenerierungen und wahlweise Verbrennungen unter den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Während der SO_2 -Wäsche zeigte der SO_2 -Gehalt in dem austretenden Gas als Funktion der Zeit den folgenden typischen Verlauf:

030020/0850

500 ppm/20 Min.; 1000 ppm/40 Min.; 1500 ppm/65 Min.; und 2000 ppm/95 Min. Die Regenerierung bei 500 bis 600° C mit 1 % H₂S in Helium dauerte etwa 1 Stunde, bevor der Durchbruch des Schwefelwasserstoffs erfolgte (Adsorptionschwelle). Die Bildung von Ceroxysulfat, -oxid und -sulfid wurde durch Entnahme einer kleinen Probe des Extrudats nach jeweils geeigneten Zeiten und Überprüfen des Produktes durch Röntgenbeugung überwacht.

Wenn ein trockenes oder feuchtes H₂S enthaltendes Gas für die Regenerierung eingesetzt wird, kann eine verlängerte Behandlung des verbrauchten Adsorbens diesen zunächst in das Oxid und dann durch weitere Umwandlung in das Sulfid CeS₂ überführen. Es wurde ferner festgestellt, daß das erhaltene Sulfid zurück zum Oxid umgewandelt werden kann, wenn man ein Sauerstoff und/oder Wasserdampf enthaltendes Gas bei 300 bis 700° C darüberleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet zur Entfernung von SO₂ aus Gasen in einer Betriebsanlage, in der stöchiometrisch entsprechende Mengen von H₂S auch aus anderen Verfahren verfügbar sind. Typische Beispiele

030020/0850

sind die folgenden:

- (a) Reinigung von Abfallgas aus der Claus-Anlage.
- (b) SO_2/SO_3 -Entfernung aus Raffinerie-Abgasen.
- (c) SO_2/SO_3 -Entfernung aus Abgasen, die im Kohle-
vergasungs- oder -verflüssigungsanlagen,
Schwerölsandraffinerien u. dgl. anfallen,
wobei H_2S als Nebenprodukt auftritt.

sy:wo

030020/0850

